

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—13855

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 D 3/72  
C 08 G 18/40

識別記号

庁内整理番号  
6516—4 J  
7019—4 J

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 防食塗料組成物

京都市山科区西野阿芸沢町 1—  
7

⑯ 特 願 昭58—121916  
⑰ 出 願 昭58(1983)7月4日  
⑱ 発 明 者 牧宏久  
寝屋川市国松町32の13  
⑲ 発 明 者 佐野孝

⑳ 発 明 者 山本操  
大津市唐崎 1—8—2  
㉑ 出 願 人 第一工業製薬株式会社  
京都市下京区西七条東久保町55  
番地

明 細 書

1. 発明の名称

防食塗料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 分子中に芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物に、
- $$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ | \quad | \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ | \quad / \\ \text{O} \end{array} \quad \left[ \text{ただし、R}_1, \text{R}_2 \text{は水素原子、アルキル残基またはアリー}$$
- ル残基で、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>の少なくとも一つは水素原子]で示される酸化アルキレンを付加重合させて得られる2個以上の水酸基を有し、水酸基価が150mgKOH/gより高いアミンポリオールおよびヒマシ油系ポリオールからなるポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物成分を必須成分として反応させたポリウレタン樹脂を含有すること、又は前記ポリウレタン樹脂とコールタールを含有することを特徴とする防食塗料組成物。

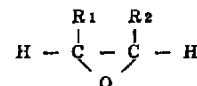
3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐水、耐食、耐衝撃、電気絶縁等を目的として比較的厚塗り可能な防食塗料組成物に関する。

従来、この種の組成物としては、コールタールエナメル、アスファルト、タールエポキシ塗料等が用いられているが、低温における硬化、脆化、耐衝撃性、可撓性等が良好でない。更に、タールエポキシ塗料は密着性は良好であるが、硬化時間が長く、厚塗り困難なため、塗装効率が悪い、耐摩耗性が悪い等の欠点がある。

ポリエチレン融着も行われるが、大規模な設備を要するので、少量の被覆には、不向きであり、鋼管の溶接部、異形部へ現場で塗装することもできない。

本発明は、これら問題点を解消する組成物を見出すべく、検討を重ねた結果、本発明を提供するに至ったものである。すなわち、分子中に芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物に、



〔ただし、 $R_1$ 、 $R_2$  は水素原子、アルキル残基またはアリール残基で、 $R_1$  または  $R_2$  の少なくとも一つは水素原子〕で示される酸化アルキレンを付加重合させて得られる2個以上の水酸基を有し、水酸基価が150mgKOH/gより高いアミンポリオール（以下アミンポリオールという）およびヒマシ油系ポリオールからなるポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物からなるポリイソシアネート成分を、必須成分として反応させたポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする防食塗料組成物、又は前記ポリウレタン樹脂とコールタールを含有することを特徴とする防食塗料組成物である。

本発明に使用するポリオール成分のアミンポリオールにおいて、芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物としては、芳香環に直接アミノ基が結合したアニリン、アミノトルエン、ジ（ $N$ -メチルアミノ）ベンゼン、アミノ安息香酸、アミノフェノール、 $N$ -メチルアミノフェノール、フェニレンジア

ミン、ビスアミノフェニルメタン等が挙げられ、芳香環にアミノ基が直接結合していないベンジルアミン、さらに脂肪族アミンとスチレンオキサイド、又はフェニルグリシジルエーテルなどの付加物等が挙げられる。

次に酸化アルキレンとしては酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化スチレン等が挙げられる。芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物に酸化アルキレンを付加重合させて得られるアミンポリオールは水酸基が150mgKOH/gより高いものであり、中でも1分子中の水酸基数が3個以上のものが望ましい。アミンポリオールの使用量は任意であり、望ましくは全ポリオール中70～5当量％、より望ましくは50～10当量％である。これ以上使用すると親水性が増加し、防食性能が悪くなる。

ヒマシ油系ポリオールとしてはヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸モノもしくはジグリセリド又はこれらの混合物、又はジプロピレングリコール、

グリセリンもしくはトリメチロールプロパン等の酸化エチレン付加物、酸化プロピレン付加物、酸化ブチレン付加物、もしくは酸化スチレン付加物等とヒマシ油とのエステル交換反応、又はリシノール酸とのエステル化反応によつて得られるポリヒドロキシル化ポリエステル類等が挙げられる。

ポリイソシアネート成分におけるポリイソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、または脂環式系ポリイソシアネートまたはその混合物等が挙げられ、中でも、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）のような芳香族イソシアネートが望ましい。次にポリウレタン樹脂と併用するコールタールとしては粗タール、舗装用タール、精製タール、無水タールなどの各種タールが挙げられるが、常温で液状のものが望ましい。コールタールの使用量は、ポリウレタン樹脂に対し5～150重量％、望ましくは10～100重量％であり、多すぎると

防食性能を悪くする。

ヒマシ油系ポリオールを原料としたポリウレタン樹脂は公知であるが、本発明では水酸基価が150mgKOH/gより高いアミンポリオールを併用すること、さらにポリウレタン樹脂とコールタールを併用することにより、耐水性、耐食性、水分透過性、金属に対する接着性等が顕著に向上することを見出したものである。

とりわけ、アミンポリオールはヒマシ油系ポリオールと非常に相溶性が良く、しかもポリウレタン樹脂の金属への密着性を良くし、塗膜の水分透過率、酸素透過率を小さくするものと思われる。

本発明の防食塗料組成物は前記ポリオール成分と前記ポリイソシアネート成分を必須成分として反応させたポリウレタン樹脂単独又は前記ポリウレタン樹脂とコールタールとを含有するものであるが、必要に応じて配合剤として無機充填材、発泡防止材、触媒、可塑剤および溶剤を配合してもよい。

無機充填材としては、炭カル、表面処理炭カル、タルク、ケイ砂、マイカ、ガラスフレーク、酸化鉄、カーボン等が挙げられる。発泡防止材としては合成ゼオライト、生石灰および可溶性無水石こう等が挙げられる。触媒としては、一般にウレタン化反応に使用される錫系触媒、鉛系触媒等が挙げられる。可塑剤としては、フタル酸エステル、安息香酸エステル、アジピン酸エステル、プロセスオイル、液状石油樹脂、塩素化パラフィン等が挙げられる。溶剤としては、塩化メチレン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等が挙げられる。が、厚塗り可能な防食塗料組成物を得るためには、溶剤の使用量は少ない方が好ましい。

本発明の防食塗料組成物は、前記配合剤を適度に配合することにより、一回で塗膜厚を2～3mmまで塗装することができ、しかも発泡の少ない塗膜を形成する。

本発明の防食塗料組成物は防食を目的とするものであり、その対象となる金属の材質として

のどちらでも良い。

本発明に従って得られる防食塗料組成物は、原油備蓄タンク、石油タンク、各種プラントの鉄構造物、海洋構造物用防食塗料、鋼管、鋳鉄管等の防食塗料、硬質の歩行用塗料として有用である。

以下に本発明の実施例を記載する。

なお、実施例中、「部」および「部」は重量基準である。

#### 実施例 1

ヒマシ油脂肪酸モノグリセリド（水酸基価127mgKOH/g）100部に、液状MDI 172部を添加して窒素気流中で90℃において1.5時間反応させた後、キシレン10部を添加した。得られたプレポリマーの粘度は25℃で5,000cpsで遊離NCOは15%であった。このプレポリマー152部に対して、ヒマシ油（水酸基価160mgKOH/g）50部、アニリンの酸化プロピレン3モル付加物（水酸基価420mgKOH/g）50部、マイカ粉74部、合成ゼオライト5部を均一に攪拌、混合した。この混

は、鋼、アルミ、錫、鋳鉄等があげられる。また、金属の形態としては、金属管、棒、板、鋳等があげられる。本発明の防食塗料組成物を金属板などに塗装する場合、防食塗料組成物の金属板に対する接着性を向上させるため、金属板には、脱脂、脱錆、研磨などの下地処理を施すことが望ましい。

本発明の防食塗料組成物の調製は、とくに制限されるものではなく、例えばポリイソシアネート成分をA液とし、ポリオール成分および任意成分、又はポリオール成分、コールタールおよび任意成分を混合したものをB液として、A液とB液を定められた比率で計量し混合する方法（ワンショット法）、イソシアネート成分にポリオール成分のうちの一部を加えてNCOプレポリマーとしたものをA液とし、残りのポリオール成分および任意成分、又は残りのポリオール成分、コールタールおよび任意成分、を混合したものをB液とし、A液とB液を定められた比率で計量し混合する方法（プレポリマー法）

合物のNCO/OH当量比は、1.05である。次にこの防食塗料組成物をプライマー処理したショットブラスト鋼管上に塗布し、室温で7日間養生した後試験した。

結果を第1表に示す

第 1 表

硬 度	( Shore D )	55
吸水率 ※	( % )	1.6
体積抵抗試験	初 期	$5.8 \times 10^{14}$
	( n・m ) 30日水中浸漬後	$1.2 \times 10^{14}$
耐衝撃性 ※※		割れおよび剥れが生じない。
耐屈曲性 ※※		直径5mmの丸棒に耐える。

※ JISK 6911 に従って行った。

※※ JISK 5664

#### 実施例 2

実施例1の防食塗料組成物を鋼管（内径1m）に厚さ1.5mmに塗布し、室温で7日間養生した。次に比較例を行った。<sup>(比較例)</sup>同鋼管にアスファルトプライマーを施し、その上に、熱熔融アスファ

ルトを厚さ5mmに塗布したもの。比較例2；コールタールプライマーを施した後、熱溶融コールタールを厚さ5mmに塗布したもの。比較例3；コールタールエポキシ用プライマーを塗布した後、市販コールタールエポキシ塗料を1500μl (vol) 塗布し、乾燥させたもの。これらの各試料についてJIS G 3492に規定する衝撃試験を行ったところ次の通りであった。結果を第2表に示す。

第 2 表

	-5℃	-30℃
実施例2	0.7	0.9
比較例1	18	>65
" 2	35	>65
" 3	3.1	4.5

この結果から、本発明が優れていることがわかる。

## 実施例 3 ～ 4

ポリオール成分として混合ポリオール100部、

タール30部、カーボン30部、マイカ30部、合成ゼオライト2.5部、ジブチルチンジラウレート0.2部を均一に攪拌、混合したものをB液とした。

ポリイソシアネート成分として粗MDIを用い、これをA液とした。A液とB液を混合した防食塗料組成物を塗布し、厚さ約2.0mmの塗膜を成型した。室温で7日間養生した後の塗膜硬度および80℃で10% NaOH水溶液に14日間浸漬した塗膜硬度の変化を測定した。

次に防食塗料組成物をショットブラスト鋼板に厚さ約1.5mmに塗布し、室温で7日間養生した後タールエポキシ塗料試験JIS K 5664に従い試験した。

同様に比較例も行った。結果を第3表に示す。

第 3 表

項目	実施例 および 比較例	実施例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ベンジルアミン酸付加物 (水酸基価220mgKOH/g)		200				
アミンポリオール						
アミン酸付加物 (水酸基価480mgKOH/g)	400					436
ヒマン油 (水酸基価160mgKOH/g)	600		100			
ヒマン油酸付加物 (水酸基価190mgKOH/g)		800		800	600	
ジブチルチンジラウレート (水酸基価280mgKOH/g)				200		
グリセリン酸付加物 (水酸基価140mgKOH/g)					400	564
A液使用量	738	503	410	530	436	700
A液/B液配合比(重量)	261/100	383/100	470/100	384/100	442/100	275/100
初期塗膜硬度(Shore D)	70	65	31	30	37	61
10% NaOH水溶液 80℃×14日浸漬後塗膜硬度(Shore D)	67	63	22	15	19	82
吸水率 ※ (%)	+1.4	+1.5	+4.9	+7.1	+6.7	+10.3
耐屈曲性 ※	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 ※	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性 ※	○	○	○	○	○	○
耐酸性 ※	○	○	○	○	○	○
冷熱繰り返し試験 ※	○	○	○	○	○	○
耐水性 ※	○	○	○	○	○	○
塩水噴霧試験 ※	○	○	×	×	×	○
耐塩溶性試験 ※	○	○	○	○	○	○
接着力試験 ※	○	○	×	×	×	×

※ JIS K 5664

※ JIS K 6911

※ ナスビスにクロスカッターを入れ、60℃で3分煮沸水中に1ヶ月

※ 浸漬後、塗膜のはがれを見る。○良好、×不良、×ハガレ発生

本発明は塗膜硬度変化がなく、吸水率も非常に小さく、接着性も良好であることが認められる。

また防食性能も優れている。

比較例は塗膜硬度変化も大きく、吸水率も非常に大きく、また接着試験では、剥れが発生し、防食性能が悪いことが予想できる。

特許出願人 第一工業製薬株式会社